

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2765008号

(45) 発行日 平成10年(1998) 6月11日

(24) 登録日 平成10年(1998) 4月3日



(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32
4/52		4/52

請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平1-53544	(73) 特許権者	999999999 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地
(22) 出願日	平成1年(1989) 3月6日	(72) 発明者	西山 浩一 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 日本電池株式会社内
(65) 公開番号	特開平2-234356	(72) 発明者	出水 清治 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 日本電池株式会社内
(43) 公開日	平成2年(1990) 9月17日	(72) 発明者	安田 秀雄 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 日本電池株式会社内
審査請求日	平成7年(1995) 10月2日	審査官	天野 斉
		(56) 参考文献	特開 昭59-143272 (J P, A) 特開 昭59-16269 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 密閉形アルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケル粉末を化学的に部分的に酸化した2価を超えるニッケル酸化物の粉末単独からなる活物質を含むペースト式正極板を備えることを特徴とするペースト式正極板を備えることを特徴とする密閉形アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明はペースト式水酸化ニッケル正極板を用いた密閉形アルカリ電池に関するものである。

従来の技術

密閉形アルカリ電池は、一般に水酸化ニッケルを主成分とする正極板と、正極板より容量の大きい負極板とで構成される。そして、電池を充電したとき、負極板よりも正極板の方が先に充電を終了し、負極板中に未充電の

活物質が存在するように、かつ、電池を放電したときに負極板よりも正極板の方が先に放電を終了し、負極板中に充電状態の活物質が残存するように容量のバランスがとられている。

この容量のバランスを模式的に第1図に示す。図中、縦の長さが電気量を表す。aは正極板の放電容量を、bは正極板の充電終了時に負極板中に残存する未充電の活物質の容量を、cは正極板の放電終了時に負極板中に残存する充電状態の活物質の容量を表す。bおよびcの量は負極板の種類や電池の使用条件等によって変えられるが、ニッケル-カドミウム電池の汎用品ではbを正弦板放電容量の40%程度、cを正極板放電容量の60%程度にするのが普通である。

従来、水酸化ニッケル正極板には、多孔度80%程度の焼結式ニッケル基板に硝酸ニッケル等のニッケル塩の水

溶液を含浸し、そこにアルカリ水溶液を反応させて水酸化ニッケルを沈澱させて製造するいわゆる焼結式正極板が使用されている。この焼結式正極板は製造工程中に混入する硝酸根等の不純物を取り除くため、電池に組み立てる前にアルカリ電解液中で単独で充放電され、さらに水洗、乾燥される。この工程は一般に化成工程と呼ばれる。焼結式正極板中の水酸化ニッケルは、化成前には2価の状態で存在しているが、水酸化ニッケルは1度充電されると完全には放電されないため、化成後には2価以上になっている。水酸化ニッケルの充電時および放電時の酸化数はそこに添加される添加剤や電解液の種類等によって異なるが、一般の焼結式正極板では、充電時には約3.2価に、放電時には2.3価になる。このニッケルの酸化数を考慮して、正極板に化成済みの焼結式極板を用いた場合の密閉電池の容量バランスを第2図に示す。図中dは化成によって電池外であらかじめ充電される水酸化ニッケルの電気量を表す。

焼結式正極板を用いた密閉電池では、第2図に示したような容量バランスを持つ電池を製作するために、負極板をあらかじめ単独で充電して、極板中に第2図のcに相当する容量の充電状態の活物質を保持させた後、化成済みの正極板と組み合わせて密閉する方法が取られている。

また、負極板が活物質粉末を水等でペースト状にし、導電芯体に塗着して製造する、いわゆるペースト式負極板である場合には、活物質粉末に充電状態の活物質、例えば亜鉛負極板では金属亜鉛を第2図のcに相当する分だけあらかじめ添加しておき、この極板と化成済みの正極板とを組み合わせて密閉し、必要な容量バランスを持つ電池とする方法が採られている。

発明が解決しようとする課題

近年、新しい正極板として、水酸化ニッケル粉末を水等でペースト状にし、これを導電性の多孔体に直接充填して製作する、いわゆるペースト式正極板が開発されている。この正極板は、従来の焼結式正極板に比べて簡単な工程で製作でき、また、硝酸根等の不純物が少ないので加勢することなく電池に組み立てることができるという特徴を有している。化成工程は、多量の電力と時間を必要とするので、この工程が不要であるということはペースト式正極板の大きな利点である。しかし、この正極板と従来の負極板とを組み合わせて密閉形電池を製作しようとするとき、次のような問題が生じる。

従来の負極板には、化成済みの焼結式正極板と組み合わせることを前提として、密閉形電池として必要な負極板中の充電状態の活物質（第2図c）があらかじめ添加してある。ペースト式正極板は化成することなく負極板と組み合わせて密閉されるため、単に焼結式正極板と同じ容量を持つペースト式正極板を従来の負極板と組み合わせると第3図に示したような容量バランスとなる。同図から明らかなように、dに相当する電気量が電池内で

充電されてしまうため、電池の放電状態に負極板中に存在する充電状態の活物質がcからc'に増加し、電池の充電状態に存在する未充電の活物質がbからb'に減少してしまい、目的とする容量バランスからずれた電池になる。特に未充電の活物質bの減少は電池充電時の負極板からの水素発生危険性を増すことになる。

また、説明を簡潔にするために第3図にはあえて示さなかったが、ペースト式正極板には、通常、活物質利用率を向上させるためには水酸化コバルトや金属コバルトが添加されている。これらは一度充電されると放電されにくいので、bの量をさらに減少する方向に働く。第4図に水酸化コバルトや金属コバルトを添加したペースト式正極板を従来の負極板と組み合わせた場合の容量のバランスを示す。図中eはコバルトの充填によって生成した電気量を示す。

このように、ペースト式正極板を用いると、焼結式正極板と組み合わせるために製造された負極板をそのまま用いることができない。そこで従来は、ペースト式正極板と組み合わせるべくcの量をあらかじめ少なくした専用の負極板を製作しなければならなかった。また、特に負極板がペースト式カドミウム負極板である場合には、あらかじめ添加する充電生成物である金属カドミウムの量を減らすと、十分に充電が進行せず、未充電の活物質があるにもかかわらず水素発生が充電初期から起こるといった問題点もあった。

課題を解決するための手段

本発明はペースト式の正極板を用いた場合でも専用の負極板を製作することなく、焼結式正極板用の製作された負極板と組み合わせて適切な容量のバランスを持つ密閉電池を作することを目的とするものである。

具体的には本発明は、水酸化ニッケル粉末を化学的に部分的に酸化した2価を超えるニッケル酸化物の粉末単独からなる活物質を含むペースト式正極板を備えることを特徴とするものである。これにより極板中の水酸化ニッケルがあらかじめ第4図のdとeの合計に相当する量だけ充電状態になり、この正極板を用いることによって、焼結式正極板と組み合わせるために製作された負極板と組み合わせて用いても、適切な容量バランスを持つ密閉形電池が得られる。

なお、正極活物質に次亜塩素酸ナトリウムの酸化剤で製作したニッケルの高級酸化物を添加し、極板性能を向上させるという報告は過去にもみられるが（特開昭60-254564, 同59-143272, 同59-016271, 同57-124758）、これを密閉形電池に適用した例は見られない。

実施例

以下、好適な実施例を用いて説明する。

密閉形アルカリ電池としてはニッケル-カドミウム電池が最も一般的であるので、本実施例では本発明をニッケル-カドミウム電池に適用した場合について説明する。

なお、水酸化ニッケル粉末の酸化は、酸化剤を含むアルカリ水溶液に水酸化ニッケル粉末を投入し、反応させることで行なった。また、水酸化ニッケルの酸化の程度は、酸化剤の量、反応温度および反応時間を変えることで調整した。酸化剤としては、過硫酸カリウムや次亜塩素酸カリウム等が使用できるが、過硫酸カリウムでは $\beta$ 型のオキシ水酸化ニッケルが生成し、次亜塩素酸カリウムでは $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルが生成することがX線回折分析により確認されており、真比重が大きいため高密度で導電性の多孔体に充填できる $\beta$ 型のオキシ水酸化ニッケルが生成する過硫酸カリウム等の過硫酸塩を酸化剤として使用の方が有利である。本実施例では過硫酸カリウムを酸化剤として使用した。

#### 【実施例1】

まず、前記の方法で、水酸化ニッケルを2.4価まで酸化し、この粉末と水酸化コバルトを重量比で10:1の割合で混合し、ここに練り液を加えてペースト状とした。次に、このペーストをスポンジ状のニッケル多孔体に充填し、乾燥、プレスを行ない水酸化ニッケルの理論容量が1300mAhのペースト式正極板（厚さ0.68mm、長さ160mm、幅32mm）を製作した。この正極板と理論容量2400mAh（厚さ0.55mm、長さ180mm、幅32mm）の焼結式カドミウム負極板とをナイロンの不織布を介して旋回し、電池ケースに挿入した後、電解液（比重1.30（20℃）の水酸化カリウム水溶液3.1ml）を入れて密閉し、本発明による密閉形電池Aを製作した。なお、この焼結式負極板は化成済みで、活物質の内720mAhが充電状態にあるものである。

なお、電池Aでは、第4図のdおよびeに相当する量だけ水酸化ニッケル粉末が充電状態にある。

#### 【比較例1】

2価の水酸化ニッケルと水酸化コバルト粉末とを重量比で10:1の割合で混合し、これを用いて実施例1と同じ方法で理論容量が1300mAhのペースト式正極板を製作した。この正極板と実施例1と同じ焼結式負極板を組み合わせるための密閉形電池Cを製作した。

#### 【比較例2】

理論容量が1300mAhの焼結式正極板をアルカリ電解液中で充放電した後、水洗、乾燥し、この正極板と実施例1と同じ焼結式負極板を組み合わせるための密閉形電池Dを製作した。この電池Dは、適量な容量バランスをもった従来型の電池である。

これらの電池を120mAの電流で16時間充電し、240mAの電流で1.0Vまで放電した。この充放電を繰り返した場合の電池容量の推移を第5図に示す。同図から、本発明による電池Aは化成済みの正極板を用いた電池Dと同様に充放電を繰り返しても容量の低下がなく、密閉形電池として成り立っていることが明らかである。一方、2価の水酸化ニッケルのみを用いて製作した電池Cは、充放電の進行にともない容量が低下しており、これは、電池の容量バランスが崩れているため、負極から水素が発生し、電解液が減少したためであると考えられる。

なお、実施例ではニッケル-カドミウム電池を用いて説明したが、本発明はこれに限定されず、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等の水酸化ニッケル正極板を用いた電池に適用することができる。また、負極板としては焼結式に限らず、ペースト式負極板等も使用できる。

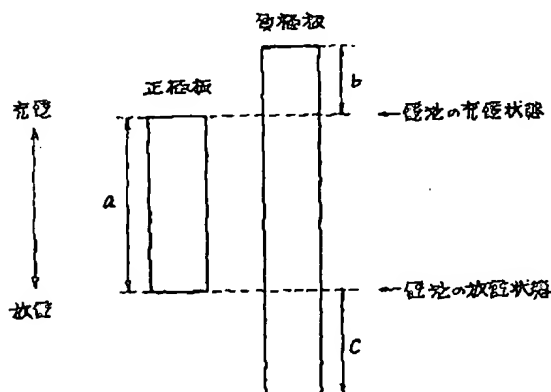
#### 発明の効果

以上述べたように本発明によれば、ペースト式正極板を現行の負極板を変えることなく密閉形電池に適用できる。このことは実用上極めて有効である。

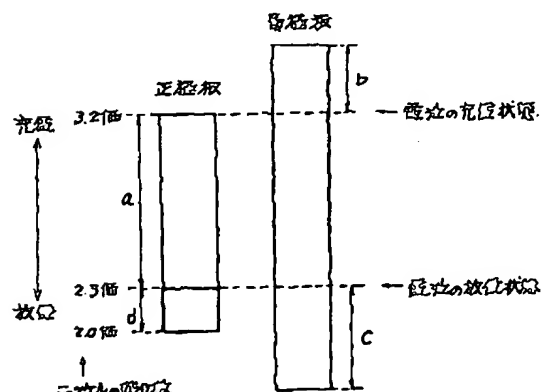
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は密閉形アルカリ電池の容量バランスを模式的に示した図、第2図は化成済みの焼結式ニッケル正極板を用いた従来の電池の容量のバランスを模式的に示した図、第3図は未化成のペースト式正極板を用いた場合の容量のバランスを模式的に示した図、第4図は水酸化コバルトや金属コバルトを添加した未化成のペースト式正極板を用いた場合の容量のバランスを模式的に示した図、第5図は本発明の電池と比較用の電池の充放電サイクルでの容量推移を示した図である。

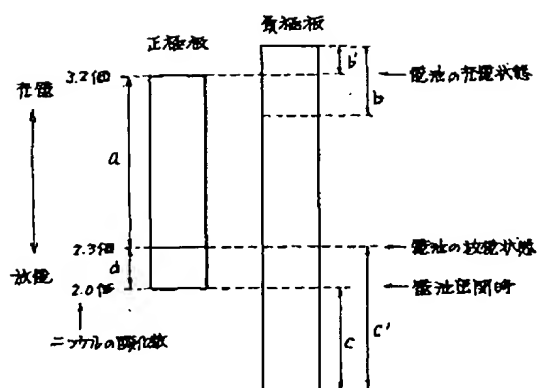
【第1図】



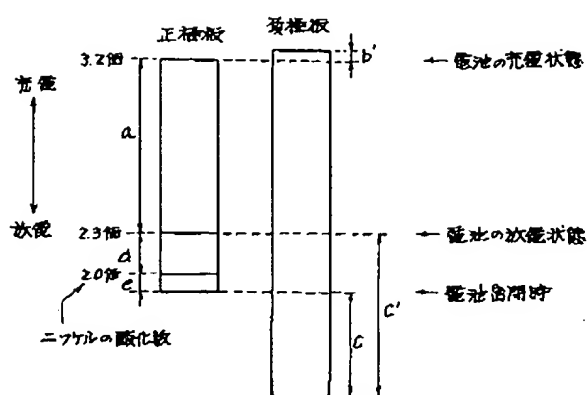
【第2図】



【第3図】



【第4図】



【第5図】

